

Docket No.
040278/0003
LR/CEC

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#1 2/
7-23-01

11033 U.S. PTO
09/855078



Applicant : Hiroshi HASHIMOTO, et al.
Serial No. : To be Assigned
Filed : Concurrently Herewith - May 14, 2001
For : MAGNETIC RECORDING MEDIUM

May 14, 2001

COMMUNICATION FILING PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

We enclose herewith a copy of the following priority application:

| <u>Country</u> | <u>Serial No.</u> | <u>Filing Date</u> |
|----------------|-------------------|--------------------|
| Japan | 140491/2000 | May 12, 2000 |

Priority under the provisions of 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Respectfully submitted,

Lawrence Rosenthal #36,441
Reg. No. 24,377
Attorney for Applicants
Stroock & Stroock & Lavan LLP
180 Maiden Lane
New York, New York 10038
(212) 806-5400

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

J1033 U.S. PTO
09/855078
05/14/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-140491

出 願 人

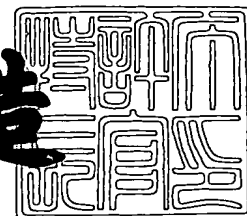
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 4月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3026729

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF826351Y

【提出日】 平成12年 5月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/71

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 橋本 博司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 原澤 建

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091971

【弁理士】

【氏名又は名称】 米澤 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100088041

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 龍吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100092495

【弁理士】

【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】

【識別番号】 100092509

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100095120

【弁理士】

【氏名又は名称】 内田 亘彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100095980

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100094787

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】

【識別番号】 100097777

【弁理士】

【氏名又は名称】 菰澤 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014845

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800695

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

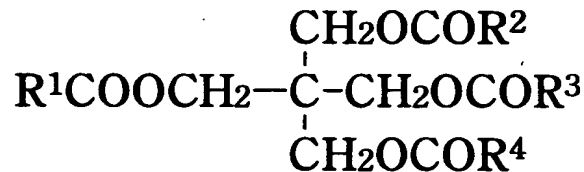
【発明の名称】 磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも非磁性粉末を含む下地層とその上に強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層を少なくとも一層設けた磁気記録媒体において、少なくとも前記下地層に一般式（1）で表される少なくとも 1 種の化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

【化 1】

一般式（1）



ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は炭素数 2～7 のアルキル基

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁性層として強磁性微粉末を含有する高密度記録用の磁気記録媒体に関し、特に保存性が良好で耐久性が大きな磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

オーディオ用、ビデオ用、コンピュータ用等の磁気記録媒体として、非磁性支持体上に強磁性粉体を結合剤中に分散させた磁性層を設けた磁気記録媒体が用いられている。

近年、家庭用ビデオテープレコーダの分野においても、従来のアナログ記録から記録の劣化が少ないデジタル記録の実用化が進展しているが、一般的にデジタル記録ではアナログ記録に比べ多くの信号の記録が必要となる上、使用される記録再生装置および記録媒体には高画質・高音質であると同時に小型化・省スペース化が求められるためにより一層の高密度記録化が要求される。

高密度記録を達成するためには記録信号の短波長化や記録軌跡の狭トラック化が必要とされ、このために強磁性粉体の微粒子化、高充填化、媒体表面の超平滑化などと同時に記録媒体への書き込み速度や読込速度の短縮化が必要でシリンダー回転数や磁気テープの搬送速度の向上等が行われている。

【0003】

磁気記録媒体の使用機器において媒体と磁気ヘッドが摺動接触するために磁気ヘッド汚れが生じるという問題があった。とくに、高密度記録用の機器では、磁気ヘッド回転数が上昇しており、デジタルビデオテープレコーダでは、磁気ヘッドの回転数が9600回転/分と、アナログビデオテープレコーダの家庭用の1800回転/分、業務用の5000回転/分に比べて格段に高速回転数である。

磁気記録媒体と磁気ヘッドとの摺動する速度が大きくなり、高速摺動に耐える耐久性、耐傷性が大きな磁気記録媒体が求められている。

【0004】

また、テープ型磁気記録媒体に限らず、ディスク型の磁気記録媒体にあっても従来のフロッピーディスクに比べて高速で回転するZip（アイオメガ社）に代表される高密度磁気記録媒体が用いられており、これらにおいても耐久性、耐傷性が大きな磁気記録媒体が求められている。

そこで、このような問題点を解決するために、強磁性金属粉末を結合剤中に高度に分散させて、高密度記録においても耐久性を高めて、安定した記録、および再生を行うことが可能な磁気記録媒体を提供するために、磁性層に各種の潤滑剤を含有した磁気記録媒体を用いることが提案されており、エステルを潤滑剤とする場合に各種のトリ、またはテトラエステルを潤滑剤とすることが提案されている。

【0005】

例えば、特公昭63-21255号公報には、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、またはペンタエリスリトールから得られるトリ、またはテトラエステル潤滑剤を用いることが記載されているが、保存性が不十分であり、磁性層の耐傷性が不十分である。特に、デジタル記録テープ等の高密度記録媒体においては不十分である。

また、特開昭 5 9 - 6 5 9 3 1 号公報には、トリメチロールプロパンのトリエステルと他のジエステル、テトラエステルとモノエステルとを併用した潤滑剤を用いた磁気記録媒体が記載されているが、磁性層の保存性が不十分であるとともに磁性層の耐傷性が不十分であり、さらに耐久性および高密度記録での電磁変換特性は不十分であった。

【 0 0 0 6 】

また、特開昭 6 1 - 1 3 9 9 2 1 号公報には、多価アルコールの脂肪酸エステルとフェノキシジエチレングリコールのリン酸エステルを潤滑剤とした磁気記録媒体が記載されているが、磁性層の保存性が不十分および磁性層の耐傷性が不十分であり、さらに耐久性および高密度記録での電磁変換特性は不十分であった。

また、特公平 7 - 1 5 7 4 8 号公報には、トリメチロールプロパンのエステルまたはペンタエリスリトールのエステル、及びモノエステルを潤滑剤とした磁気記録媒体が記載されているが、磁性層の保存性が不十分であるとともに磁性層の耐傷性が不十分であり、さらに耐久性および高密度記録での電磁変換特性は不十分であった。

また、特許第 2 5 5 2 9 5 8 号公報には、下地層と薄層の上層磁性層を形成することによって、特に短波長記録における電磁変換特性を向上させた磁気記録媒体が提案されているが、開示されている処方では耐久性の面で不十分であり、磁性層の保存性が不十分であるとともに磁性層の耐傷性が不十分であり、さらに高密度記録での電磁変換特性は不十分であった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、優れた耐久性を有する磁気記録媒体を提供することを課題とするものであり、高密度記録において優れた電磁変換特性を有する磁気記録媒体を提供することを課題し、さらにカレンダー成形性に優れ平滑性に優れた磁気記録媒体を提供することを課題とするものである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

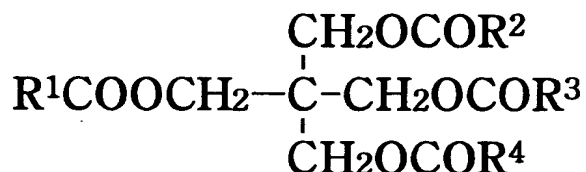
本発明の課題は、支持体上に少なくとも非磁性粉末を含む下地層とその上に強

磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層を少なくとも一層設けた磁気記録媒体において、少なくとも下地層に下記の一般式（１）で表される少なくとも１種の化合物を含む磁気記録媒体によって解決することができる。

【 0 0 0 9 】

【化 2】

一般式（１）



【 0 0 1 0 】

ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は炭素数 2～7 のアルキル基である。

また、磁性層の厚みが 0. 0 5 μm ～1 μm である前記の磁気記録媒体である。

ディスク型磁気記録媒体である前記の磁気記録媒体である。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本願の発明は、高密度磁気記録媒体において高度の耐久性、耐傷性と電磁変換特性の両方を特定の化学構造の潤滑剤を用いることによって両立させたものである。

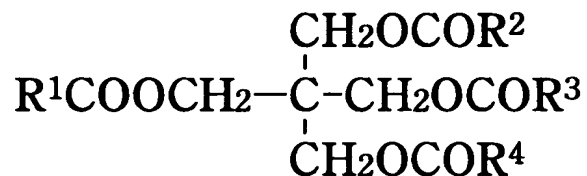
特に、本発明のテトラエステル化合物を少なくとも下地層に添加した場合、その上に磁性層を塗布乾燥し、さらにカレンダー処理すると極めて平滑な磁性層が形成されることを見出したものであり、耐久性に極めて優れており、特に高温での高速耐久性が優れた磁気記録媒体が得られることを見出したものである。

本発明において使用する潤滑剤としては、以下のテトラエステル化合物が好ましい。

【 0 0 1 2 】

【化 3】

一般式 (1)



【0 0 1 3】

ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は炭素数 2～7 のアルキル基であり、好ましくは 3～5 である。炭素数が小さすぎると揮発しやすく、摩擦時に高温になると磁性層表面量が減り耐久性が低下するとともに、親水性が高くなり高温環境での耐久性が低下する。また、大きすぎると粘度が高くなり、流体潤滑性能が低下し耐久性が低下する。また、飽和炭化水素基が保存安定性上好ましい。

分岐、直鎖炭化水素基のいずれでも良いが、直鎖の方が粘度が低く耐久性上好ましい。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同じであることが好ましいが異なっても良い。

これらの化合物は、一般的な脂肪酸エステル合成方法、ペンタエリスリトールに脂肪酸あるいは脂肪酸クロライドを反応させて合成することができる。

【0 0 1 4】

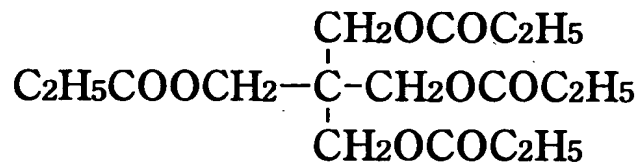
本発明のテトラエステル化合物は、下地層には含まれていることが必要であり、その添加量は非磁性粉体 1 0 0 重量部に対して 0. 1～5 0 部、さらに好ましくは 1～2 5 部である。

一般式 (1) で表されるテトラエステル化合物としては、具体的には以下の化合物を挙げることができる。

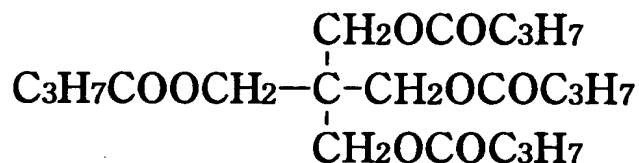
【0 0 1 5】

【化 4】

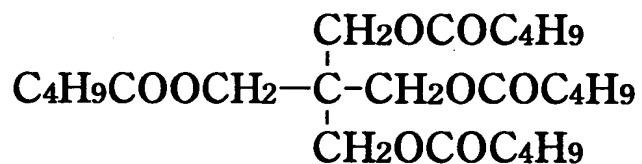
化合物 1



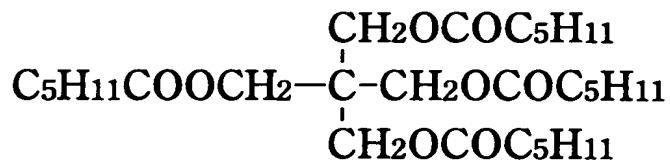
化合物 2



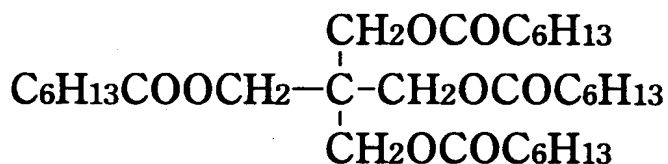
化合物 3



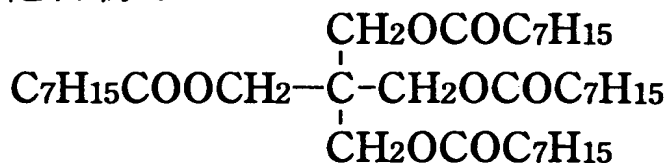
化合物 4



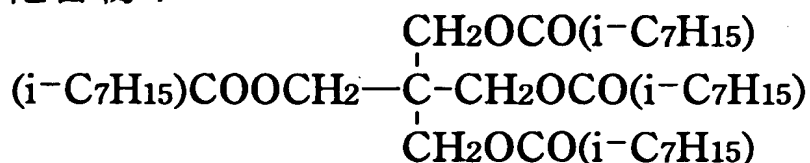
化合物 5



化合物 6



化合物 7



【 0 0 1 6 】

また、本発明の磁気記録媒体において、一般式（１）で表されるテトラエステルからなる潤滑剤以外にも、潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果などを持つ添加剤が使用される。例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数 1 0 ～ 2 4 の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していても良い）、および、これらの金属塩（L i、N a、K、C u など）または、炭素数 1 2 ～ 2 2 の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していても良い）、炭素数 1 2 ～ 2 2 のアルコキシアルコール、炭素数 1 0 ～ 2 4 の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していても良い）と炭素数 2 ～ 1 2 の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していても良い）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたは、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数 8 ～ 2 2 の脂肪酸アミド、炭素数 8 ～ 2 2 の脂肪族アミン、などが使用できる。

モノエステル化合物としては、飽和脂肪酸モノエステル、不飽和脂肪酸モノエステル、アルキレンオキシド付加アルコールと脂肪酸とのエステルなどが好ましい。

【 0 0 1 7 】

また、n-ブチルステアレート、sec-ブチルステアレート、n-ブチルパルミテート、n-ブチルミリステート、イソアミルステアレート、イソアミルパルミテート、イソアミルミリステート、2-エチルヘキシルステアレート、2-エチルヘキシルパルミテート、2-エチルヘキシルミリステート、オレイルオレエート、オレイルステアレート、ステアシルステアレート、ブトキシエチルステ

アレート、ブトキシジエチレングリコールステアレートなどが好ましい。

また、脂肪酸としては、パルミトレイン酸、オレイン酸、エルカ酸、リノール酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸などが好ましい。

【0018】

磁性層、下地層に好適な結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が $-100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、数平均分子量が $1000\sim 200000$ 、好ましくは $10000\sim 100000$ 、重合度が約 $50\sim 1000$ 程度のものである。

【0019】

このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号公報に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものが挙げられる。

【0020】

本願の発明のテトラエステル化合物は、塩化ビニル系結合剤、ポリウレタン系

結合剤との親和性が高いためこれらの化合物を結合剤とすることが好ましい。特に下地層の結合剤は特に塩化ビニル系結合剤とポリウレタン系結合剤が好ましい。

【 0 0 2 1 】

塩化ビニル系結合剤にはアルキルアクリレート、アルキルメタクリレートなどのアクリル、メタクリル系のモノマー、アリルアルキルエーテルなどのアリルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのような脂肪酸ビニルエステル、スチレン、エチレン、ブタジエンなどのビニルモノマー、さらにヒドロキシ基、エポキシ基などの官能基、後述する極性基をもつモノマーが共重合されていても良い。

ポリウレタンとしては、ポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタン、ポリカーボネートウレタン、ポリエーテルエステルウレタン、アクリル系ポリウレタン等を用いることができる。

【 0 0 2 2 】

ポリウレタンのガラス転移温度 T_g は $-50^{\circ}\text{C} \sim +200^{\circ}\text{C}$ のものが用いられる。好ましくは $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移温度が低すぎると耐久性が低下する。高すぎるとカレンダー成形性が低下し平滑性、電磁変換特性が低下する。

【 0 0 2 3 】

結合剤には極性基として $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_4\text{M}$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ 、アミノ基、4級アンモニウム塩基などが $1 \times 10^{-5} \text{ eq/g} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 導入されていることが好ましい。これらの極性基の量が $1 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ よりも少ないと分散性が低下し、また $2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ よりも多い場合にも分散性が低下する。

また、イソシアネート硬化剤との硬化性官能基として OH 基が導入されていることが好ましく、エポキシ基、 SH 基、 CN 基、 $-\text{NO}_2$ 基などが導入されていても良い。

【 0 0 2 4 】

磁性層の結合剤量は硬化剤を含めて強磁性微粉末 100 重量部に対し 10 ～ 2

5重量部とすることが好ましい。磁性層のバインダー量は硬化剤を含めて強磁性微粉末100重量部に対し10～25重量部、下地層のバインダー量は非磁性微粉末100重量部に対し15～40重量部とし、下地層の方にバインダー量を多くすることが好ましい。

【0025】

本発明の磁性層に使用する強磁性粉末としては、 α -Feを主成分とする強磁性合金粉末が好ましい。これらの強磁性粉末には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでも良い。

【0026】

特に、Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、Bの少なくとも1つを α -Fe以外に含むことが好ましく、Co、Y、Alの少なくとも一つを含むことがさらに好ましい。Coの含有量は、原子比で α -Feの100に対して、40以下の量とすることが好ましく、さらに好ましくは15以上35以下、より好ましくは20以上35以下である。Yの含有量は原子比で α -Feの100に対して1.5以上、12以下が好ましく、さらに好ましくは3以上、10以下、より好ましくは4以上、9以下である。Alは原子比で α -Feの100に対して5以上、30以下が好ましく、さらに好ましくは5以上15以下、より好ましくは7以上、12以下である。これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行っても良い。具体的には、特公昭44-14090号公報、特公昭45-18372号公報、特公昭47-22062号公報、特公昭47-22513号公報、特公昭46-28466号公報、特公昭46-38755号公報、特公昭47-4286号公報、特公昭47-12422号公報、特公昭47-17284号公報、特公昭47-18509号公報、特公昭47-18573号公報、特公昭39-10307号公報、特公昭46-39639号公報、米国特許第3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【 0 0 2 7 】

強磁性合金微粉末には少量の水酸化物、または酸化物が含まれても良い。強磁性合金微粉末は、公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元して Fe あるいは Fe - C o 粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧力の不活性気体の雰囲気中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性合金粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスによって表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができる。

【 0 0 2 8 】

本発明の磁性層の強磁性粉末を B E T 法による比表面積で表せば $45 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $50 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下ではノイズが高くなり、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上では表面性が得にくく好ましくない。本発明の磁性層の強磁性粉末の結晶子サイズは $8 \sim 35 \text{ nm}$ であり、好ましくは $10 \sim 25 \text{ nm}$ 、更に好ましくは $14 \sim 20 \text{ nm}$ である。強磁性粉末の長軸径は $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $0.25 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $0.15 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下である。強磁性粉末の針状比は 3 以上 15 以下が好ましく、さらには 5 以上 12 以下が好ましい。磁性金属粉末の σ_s は $100 \sim 180 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (emu/g) であり、好ましくは $110 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (emu/g)、更に好ましくは $125 \sim 160 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (emu/g) である。金属粉末の抗磁力は $111 \text{ kA}/\text{m}$ (14000 Oe) 以上、 $279 \text{ kA}/\text{m}$ (35000 Oe) 以下が好ましく、更に好ましくは $143 \text{ kA}/\text{m}$ (18000 Oe) 以上、 $238 \text{ kA}/\text{m}$ (30000 Oe) 以下である。

強磁性金属粉末の含水率は $0.01 \sim 2\%$ とすることが好ましい。結合剤の種

類によって強磁性粉末の含水率は最適化することが好ましい。

【0029】

強磁性粉末の pH は、用いる結合剤との組合せにより調整することが好ましい。その範囲は 4 ～ 12 であるが、好ましくは 6 ～ 10 である。強磁性粉末は、Al、Si、P またはこれらの酸化物などで表面処理を施したものであっても良い。その量は強磁性粉末に対し 0.1 ～ 10 % であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が 100 mg/m^2 以下になり好ましい。強磁性粉末には可溶性の Na、Ca、Fe、Ni、Sr などの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、200 ppm 以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。また、本発明に用いられる強磁性粉末は空孔が少ない方が好ましく、その値は 20 容量% 以下、さらに好ましくは 5 容量% 以下である。

【0030】

また形状については先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、米粒状、紡錘状のいずれでも良い。強磁性粉末の自体の反転磁界分布 (SFD) は小さい方が好ましく、0.8 以下が好ましい。強磁性粉末の Hc の分布を小さくする必要がある。なお、SFD が 0.8 以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また、磁化反転がシャープでピークシフトも少なくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hc の分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、焼結を防止するなどの方法がある。

【0031】

本発明の磁性層に使用する強磁性粉末としては六方晶フェライト微粉末も使用できる。

六方晶フェライトとしてバリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co 置換体等がある。具体的にはマグネトプランバイト型のバリウムフェライトおよびストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネトプランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外に Al、Si、S、

Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含んでも良い。一般にはCo-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。

【0032】

一般的にはCo-Zn、Co-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。また、これらには、原料、製法によっては不可避免的な不純物を含有するものも同様に使用することができる。

【0033】

粒子サイズは六角板径で10～200nm、好ましくは20～100nmである。磁気抵抗ヘッドで再生する場合は、低ノイズにする必要があり、板径は40nm以下が好ましいが、10nm以下では熱揺らぎのため安定な磁化が望めない。200nm以上ではノイズが高く、いずれも高密度磁気記録には向かない。板状比（板径／板厚）は1～15が望ましい。好ましくは2～7である。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない。15より大きいと粒子間のスタッキングによりノイズが大きくなる。この粒子サイズ範囲のBET法による比表面積は10～200m²/gを示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符合する。結晶子サイズは5～45nm、好ましくは10～35nmである。粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化は困難であるが透過型電子顕微鏡（TEM）写真によって撮影した粒子の500粒子を無作為に測定することで比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと σ ／平均サイズ＝0.1～2.0である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。たとえば酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。

【0034】

磁性体の抗磁力 H_c は $39.8 \sim 398 \text{ kA/m}$ ($5000 \text{ e} \sim 50000 \text{ e}$) 程度まで作製できる。 H_c は高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。通常 $63 \sim 318 \text{ kA/m}$ (8000 e から 40000 e) 程度であるが、好ましくは 119 kA/m (15000 e) 以上、 279 kA/m (35000 e) 以下である。ヘッドの飽和磁化が 1.4 テスラを超える場合は、 159 kA/m (20000 e) 以上にすることが好ましい。 H_c は粒子サイズ (板径・板厚)、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 σ_s は $40 \text{ Am}^2/\text{kg} \sim 80 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である。 σ_s は高い方が好ましいが微粒子になるほど小さくなる傾向がある。 σ_s の改良のためマグネトプランバイトフェライトにスピネルフェライトを複合すること、含有元素の種類と添加量の選択等が良く知られている。また W 型六方晶フェライトを用いることも可能である。磁性体を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理材は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としては Si、Al、P 等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体 100 重量部に対して $0.1 \sim 10$ 重量部である。

【0035】

また、磁性体の pH も分散に重要である。通常 $4 \sim 12$ 程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から $6 \sim 10$ 程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常 $0.01 \sim 2.0$ 重量% が選ばれる。六方晶フェライトの製法としては、(1) 酸化バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後溶融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得るガラス結晶化法。(2) バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後 100°C 以上で液相加熱した後洗浄・乾燥・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法。(3) バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し

1100℃以下で処理し、粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法。等があるがいずれの方法によって良い。

【0036】

次に本発明の磁気記録媒体の下地層について説明する。

本発明の下地層に用いられる無機粉末は、非磁性粉末であり、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機質化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 α 酸化鉄である。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.005 μ m \sim 2 μ mが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の粒子サイズは0.01 μ m \sim 0.2 μ mである。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径0.08 μ m以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、長軸長が0.3 μ m以下が好ましい。タップ密度は0.05 \sim 2g/ml、好ましくは0.2 \sim 1.5g/mlである。非磁性粉末の含水率は0.1 \sim 5重量%、好ましくは0.2 \sim 3重量%、更に好ましくは0.3 \sim 1.5重量%である。

【0037】

また、非磁性粉末のpHは2 \sim 11であるが、pHは5.5 \sim 10の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は1 \sim 100m²/g、好ましくは5 \sim 80m²/g、更に好ましくは10 \sim 70m²/gである。非磁性粉末の結晶子サイズは0.004 μ m \sim 1 μ mが好ましく、0.04 μ m \sim 0.1 μ mが更に好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量は5 \sim 100ml/100g、

好ましくは $10 \sim 80 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、更に好ましくは $20 \sim 60 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ である。比重は $1 \sim 12$ 、好ましくは $3 \sim 6$ である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。

【 0 0 3 8 】

強熱減量は 20 重量%以下であることが好ましく、本来ないことが最も好ましいと考えられる。本発明に用いられる上記非磁性粉末のモース硬度は 4 以上、 10 以下のものが好ましい。これらの粉体表面のラフネスファクターは $0.8 \sim 1.5$ が好ましく、更に好ましいラフネスファクターは $0.9 \sim 1.2$ である。非磁性粉末のステアリン酸吸着量は $1 \sim 20 \mu \text{mol} / \text{m}^2$ 、好ましくは $2 \sim 15 \mu \text{mol} / \text{m}^2$ 、さらに好ましくは $3 \sim 8 \mu \text{mol} / \text{m}^2$ である。

【 0 0 3 9 】

非磁性粉末の 25°C での水への湿潤熱は $0.2 \sim 0.6 \text{ J} / \text{m}^2$ の範囲にあることが好ましい。また、この湿潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。

pH は $3 \sim 6$ の間にあることが好ましい。非磁性粉末の水溶性ナトリウムは $0 \sim 150 \text{ ppm}$ 、水溶性カルシウムは $0 \sim 50 \text{ ppm}$ である。

【 0 0 4 0 】

これらの非磁性粉末の表面には Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 で表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 であるが、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても良いが、均質で密である方が一般には好ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明の下地層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製 HIT-100、ZAG1、戸田工業社製 α ヘマタイト DPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DBN-SA1、DBN-SA3、石原産業製酸化チタン TTO-51B、TT

O-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、 α ヘマタイトE270、E271、E300、E303、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 α ヘマタイト α -40、テイカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、 TiO_2 P25、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。

【0042】

特に好ましい非磁性粉末は二酸化チタンと α -酸化鉄である。

下地層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗 R_s を下げる、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。また、下地層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用ファーネスブラック、ゴム用サーマルブラック、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。下地層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0043】

下地層のカーボンブラックの比表面積は $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $20 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、好ましくは $30 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ である。カーボンブラックの粒子径は $5 \text{ nm} \sim 80 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 40 \text{ nm}$ である。カーボンブラックのpHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10\%$ 、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g}/\text{ml}$ が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製 BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化学社製 #3050B、#3150B、#3250B、#3750B、#395

0B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コンロンビアカーボン社製 CONDUCT EX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製ケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラフアイト化したものを使用しても良い。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散しても良い。これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して50重量%を越えない範囲、下地層総重量の40%を越えない範囲で利用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用する事ができる。本発明で利用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【0044】

また下地層には有機質粉末を添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号公報、特開昭60-255827号公報に記されているようなものが利用できる。

【0045】

下地層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は以下に記載する磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0046】

以上の材料により調製した塗布液を非磁性支持体上に塗布して下地層あるいは磁性層を形成する。本発明に用いることのできる非磁性支持体としては二軸延伸を行ったポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾー

ル等が使用できる。好ましくはポリエチレンナフタレート、芳香族ポリアミドである。これらの非磁性支持体はあらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、等を行っても良い。また本発明に用いることのできる非磁性支持体は中心線平均表面粗さがカットオフ値 0.25 mm において 0.1 ~ 20 nm、好ましくは 1 ~ 10 nm の範囲という優れた平滑性を有する表面を有することが好ましい。また、これらの非磁性支持体は中心線平均表面粗さが小さいだけでなく 1 μ m 以上の粗大突起がないことが好ましい。

本発明の磁気記録媒体における非磁性支持体の好ましい厚みとしては 4 μ m ~ 100 μ m である。

【0047】

本発明で用いる非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面にバックコート層（バッキング層）が設けられていても良い。バックコート層は、非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを有機溶剤に分散したバックコート層形成塗料を塗布して設けられた層である。粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができ、また結合剤としてはニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。本発明の非磁性支持体の磁性塗料およびバックコート層形成塗料の塗布面に接着剤層が設けられいてもよい。

【0048】

本発明の磁気記録媒体の製造方法は、例えば、走行下にある非磁性支持体の表面に下地層塗布液、および磁性塗布液を所定の膜厚となるように塗布する。下地層塗布液および磁性層塗布液を逐次あるいは同時に重層塗布しても良く、下地層塗布液と磁性層塗布液とを逐次あるいは同時に重層塗布してもよい。上記下地層塗布液もしくは磁性塗布液を塗布する塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバーシロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、スピンコート等が利用できる。

【 0 0 4 9 】

これらについては例えば株式会社総合技術センター発行の「最新コーティング技術」（昭和 5 8 年 5 月 3 1 日）を参考にできる。本発明の磁気記録媒体に適用する場合、塗布する装置、方法の例として以下のものを提案できる。

（１） 磁性層塗布液の塗布で一般的に適用されるグラビア、ロール、ブレード、エクストルージョン等の塗布装置により、まず下地層を塗布し、下地層が未乾燥の状態のうちに特公平 1 - 4 6 1 8 6 号公報、特開昭 6 0 - 2 3 8 1 7 9 号公報、特開平 2 - 2 6 5 6 7 2 号公報等の開示されているような支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により、上層を塗布する。

（２） 特開昭 6 3 - 8 8 0 8 0 号公報、特開平 2 - 1 7 9 7 1 号公報、特開平 2 - 2 6 5 6 7 2 号公報の開示されているような塗布液通液スリットを 2 個有する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

（３） 特開平 2 - 1 7 4 9 6 5 号公報の開示されているようなバックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置により、上下層をほぼ同時に塗布する。磁性層塗布液の塗布層は、磁性層塗布液の塗布層中に含まれる強磁性粉末に磁場配向処理を施した後に乾燥される。

【 0 0 5 0 】

このようにして乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施す。表面平滑化処理には、例えばスーパーカレンダーロールなどが利用される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。カレンダー処理ロールとしてはエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。

【 0 0 5 1 】

その方法として、例えば上述したように特定の強磁性粉末と結合剤を選んで形成した磁性層を上記カレンダー処理を施すことにより行われる。カレンダー処理条件としては、カレンダーロールの温度を 6 0 ~ 1 0 0 ℃ の範囲、好ましくは 7 0 ~ 1 0 0 ℃ の範囲、特に好ましくは 8 0 ~ 1 0 0 ℃ の範囲であり、圧力は 9 8

、 $0 \sim 490 \text{ kN/m}$ の範囲であり、好ましくは $196 \sim 441 \text{ kN/m}$ の範囲であり、特に好ましくは特に好ましくは $294 \sim 392 \text{ kN/m}$ の範囲の条件で作動させることによって行われることが好ましい。得られた磁気記録媒体は、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

【0052】

本発明の磁気記録媒体は、磁性層の厚みは、 $0.05 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明の磁気記録媒体は、磁性層厚みを $0.05 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ と、極めて薄くしたので高度な電磁変換特性を有する磁気記録媒体が得られる。

本発明の磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値 0.25 m において $1.0 \text{ nm} \sim 3.5 \text{ nm}$ 、好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ nm}$ の範囲という極めて優れた平滑性を有する表面が得られる。

【0053】

このように本発明の磁気記録媒体は、極めて平滑な磁性層が形成されるとともに、耐久性に極めて優れ、特に高温での高速耐久性が優れるという特徴も有している。

特に平滑性の向上については下地層との組み合わせが重要で、従来の単層磁性層の磁気記録媒体では予想できないものであった。

また、耐久性向上効果は下地層にのみこのテトラエステル化合物を添加しても磁気記録媒体が作製された後徐々に磁性層表面に滲み出してくるためか耐久性は良好である。

以上のような構成によって、本発明の磁気記録媒体は従来に比べ極めて高度な耐久性と電磁変換特性の両立を達成するものである。テープ系で言えばDVC、DVC-PROのような極めて記録密度の高いビデオシステム用のテープ、ディスク系で言えば、Zipのようなとりわけ回転数が 700 rpm 以上の高速回転の記録システムで抜群の耐久性を達成できることがわかった。

【0054】

これらの磁気記録媒体はその高度な電磁変換特性を達成するため極めて平滑な表面を有する。この平滑な表面を記録ヘッドが高速で摺動すると従来の技術では

耐久性を確保することが極めて難しくなる。例えば従来例として挙げた特許第 2 5 5 2 9 5 8 号の実施例に用いられ、従来からよく知られているモノエステル潤滑剤では十分な耐久性を確保することが困難であった。

更に、本発明の高度な電磁変換特性を有する磁気記録媒体を得るには磁性層厚みを $0.05\ \mu\text{m}$ から $1\ \mu\text{m}$ の範囲に十分に薄くすることが重要である。支持体に直接薄層磁性層を設けた場合、潤滑性に優れるテトラエステルを添加しても耐久性は不十分である。また磁性層の平滑性も不十分でノイズが大きく電磁変換特性は充分高い値が得られないが、本発明のテトラエステル化合物を少なくとも下地層に添加した場合、その上に磁性層を塗布乾燥しさらにカレンダーすると極めて平滑な磁性層が形成されることがわかった。

【0055】

これは、本発明のテトラエステル化合物は、結合剤と混ざりやすいという特徴を有している。このために、分子が大きくなっても粘度の増加による液体潤滑性の低下という問題が生じず、カレンダー処理時には平滑性が向上するという効果も得られる。

さらに耐久性は極めて優れ、特に高温での高速耐久性が優れることがわかった。また、特に平滑性の向上については下地層との組み合わせが重要で、従来の単層磁性層の磁気記録媒体では予想できない効果である。耐久性向上効果は下地層にのみこのテトラエステル化合物を添加しても磁気記録媒体が作製された後、徐々に磁性層表面に滲み出してくるため耐久性は良好である。

【0056】

【実施例】

以下に実施例を示し本発明を説明する。ただし、実施例において、部は重量部を示す。

実施例 1 ～ 7、比較例 3

(上層用磁性液の調製)

強磁性合金粉末 A

100 部

組成：Fe : Co : Al : Y = 100 : 20 : 9 : 6 (原子比)

Hc 159 kA/m (2000 Oe)、結晶子サイズ 15 nm

B E T 比表面積 $59 \text{ m}^2/\text{g}$ 、長軸径 $0.09 \mu\text{m}$

針状比 7、 $\sigma_s 140 \text{ A m}^2/\text{kg}$

をオープンニーダーで 10 分間粉碎し、次いで

塩化ビニル系共重合体 M R 1 1 0 (日本ゼオン製) 7.5 部

スルホン酸含有ポリウレタン樹脂 (東洋紡製 U R 8 2 0 0) (固形分) 5 部

シクロヘキサノン 60 部

を添加して 60 分間混練し、次いで

α アルミナ H I T 5 5 (住友化学製) 10 部

カーボンブラック # 5 0 (旭カーボン製) 3 部

メチルエチルケトン/トルエン = 1 : 1 (重量比) 200 部

を加えてサンドミルで 120 分間分散した。これに

ポリイソシアネート (日本ポリウレタン製コロネート 3041) (固形分) 5 部

表 1 の化合物 4 部

ステアリン酸 1 部

オレイン酸 1 部

メチルエチルケトン 50 部

を加え、さらに 20 分間攪拌混合した後、 $1 \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性塗料を調製した。

【0057】

(下地層用非磁性液の調製)

酸化チタン 85 部

平均粒径 $0.035 \mu\text{m}$ 、結晶型ルチル、 TiO_2 含有量 90% 以上

表面処理層; アルミナ、 $S_{\text{BET}} 35 \sim 42 \text{ m}^2/\text{g}$ 、真比重 4.1

pH 6.5 ~ 8.0

カーボンブラック 15 部

(ケッチェンブラック E C ケッチェンブラックインターナショナル製)

をオープンニーダーで 10 分間粉碎し、次いで

塩化ビニル系共重合体 M R 1 1 0 (日本ゼオン製) 17 部

スルホン酸含有ポリウレタン樹脂 (東洋紡製 U R 8 2 0 0) (固形分) 10 部

およびシクロヘキサノン 60 部を添加して 60 分間混練し、次いで

メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝6：4（重量比） 200 部

を加えてサンドミルで 120 分間分散した。これに表 1 の潤滑剤と

ポリイソシアネート（日本ポリウレタン製 コネート 3041）（固形分） 5 部

ステアリン酸 1 部

オレイン酸 1 部

メチルエチルケトン 50 部

を加え、さらに 20 分間攪拌混合したあと、 $1\ \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性塗料を調製した。

【0058】

（磁気記録媒体の作製）

得られた非磁性塗料を $1.5\ \mu\text{m}$ に、さらにその直後に磁性塗料を乾燥後の厚さが $0.2\ \mu\text{m}$ になるように、厚さ $62\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体の表面に同時重層塗布した。両層が未乾燥の状態で周波数 $50\ \text{Hz}$ 、 2.5×10^{-2} テスラ、また周波数 $50\ \text{Hz}$ 、 1.2×10^{-2} テスラの 2 つの磁場強度の交流磁場発生装置の中を通過させランダム配向処理を行ない、さらに乾燥後、7 段のカレンダーで速度 $100\ \text{m}/\text{min}$ 、線圧 $2.94 \times 10^5\ \text{N}/\text{m}$ ($300\ \text{kg}/\text{cm}$)、温度 90°C の条件で行なった。3.7 型のディスク形状に打ち抜き、表面研磨処理を施した後、ライナーが内側に設置された、Zip 用（アイオメガ社）カートリッジに装着してフロッピーディスクからなる磁気記録媒体を作製し、下記の評価方法によって評価を行った。

【0059】

比較例 1、2

実施例 1 において下地層を塗布せず直接支持体の上に磁性層を塗布した点を除き実施例 1 と同様にフロッピーディスクを作製した。

【0060】

（評価方法）

1. 電磁変換特性

ディスク評価装置（米国 G U Z I K 社製の R W A 1 0 0 1 型）及びスピンスター

ンド（協同電子システム製LS-90）にて、ギャップ長 $0.3\mu\text{m}$ のメタルインギャップヘッドを用い、半径 24.6mm の位置において線記録密度 60kfc i 時での再生出力（TAA）とDC消磁後のノイズレベルを測定しS/N値を求めた。比較例1のS/Nを 0dB としたときの相対的なS/Nを評価した。

【0061】

2. 耐久性

フロッピーディスクドライブ（ZIP100（アイオメガ社製：回転数 2968rpm ））を用いて半径 38mm 位置にヘッドを固定し記録密度 34kfc i で記録した後その信号を再生し 100% とした。その後 55°C $20\%\text{RH}$ 25°C $50\%\text{RH}$ の2種の環境で 1500 時間走行させた。

走行 24 時間おきに出力をモニターし、初期の 70% 以下となったときを寿命としその時間を表した。

【0062】

3. カレンダー成形性

カレンダー処理前後の磁性層表面粗さを測定した。デジタルオプティカルプロファイメーター（WYKO製）を用い光干渉法によりカットオフ 0.25mm の条件で中心線平均粗さ R_a を測定し、カレンダーによる粗さの低下分を求めた。

【0063】

【表1】

| | 化合物の構造 | R^1 | R^2, R^3, R^4 |
|------|-------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 化合物1 | 一般式(1) | $-\text{C}_2\text{H}_5$ | $-\text{C}_2\text{H}_5$ |
| 化合物2 | 一般式(1) | $-\text{C}_3\text{H}_7$ | $-\text{C}_3\text{H}_7$ |
| 化合物3 | 一般式(1) | $-\text{C}_4\text{H}_9$ | $-\text{C}_4\text{H}_9$ |
| 化合物4 | 一般式(1) | $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ | $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ |
| 化合物5 | 一般式(1) | $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ | $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ |
| 化合物6 | 一般式(1) | $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ | $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ |
| 化合物7 | 一般式(1) | $-(i-\text{C}_7\text{H}_{15})$ | $-(i-\text{C}_7\text{H}_{15})$ |
| 化合物8 | n-ブチルステアレート | | |

【0064】

【表 2】

| | 化合物 | | 電磁 | 耐久性(時間) | | | | | カレンダー成形性 |
|------|------|------|---------|---------|-------|--------|--------|---------|----------|
| | 上層 | 下地層 | 変換特性 | 25℃ | 55℃ | 塗布後 | カレンダー後 | | |
| | 磁性層 | | S/N(dB) | 50%RH | 50%RH | Ra(nm) | Ra(nm) | △Ra(nm) | |
| 実施例1 | 化合物1 | 化合物1 | 1.5 | 1300 | 1100 | 11.5 | 2.7 | 8.8 | |
| 実施例2 | 化合物2 | 化合物2 | 1.6 | 1500 | 1300 | 11.8 | 2.7 | 9.1 | |
| 実施例3 | 化合物3 | 化合物3 | 1.6 | 1500 | 1500 | 11.7 | 2.6 | 9.1 | |
| 実施例4 | 化合物4 | 化合物4 | 1.6 | 1500 | 1500 | 11.5 | 2.6 | 8.9 | |
| 実施例5 | 化合物5 | 化合物5 | 1.6 | 1500 | 1500 | 11.8 | 2.8 | 9.0 | |
| 実施例6 | 化合物7 | 化合物7 | 1.4 | 1400 | 1500 | 11.6 | 3.1 | 8.5 | |
| 実施例7 | 添加せず | 化合物3 | 1.5 | 1500 | 1500 | 11.9 | 2.8 | 9.1 | |
| 比較例1 | 化合物8 | — | 0 | 123 | 31 | 12.3 | 4.2 | 8.1 | |
| 比較例2 | 化合物3 | — | 0.1 | 185 | 50 | 12.1 | 3.9 | 8.2 | |
| 比較例3 | 化合物8 | 化合物8 | 0 | 142 | 41 | 12.4 | 4.3 | 8.1 | |

【0065】

【発明の効果】

特定化学構造のテトラエステルを少なくとも下地層に含有した磁気記録媒体によって、電磁変換特性を向上することができ、高記録密度のディスク型磁気記録媒体において耐久性を向上した。特に高温での耐久性を向上させ、カレンダー成形性が高く平滑な磁性層を実現できた。

【書類名】 要約書

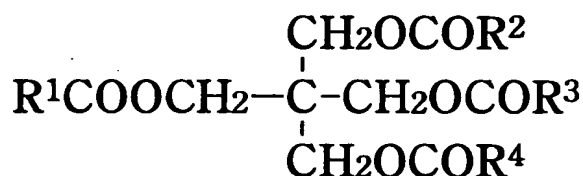
【要約】

【課題】 耐久性、高密度記録媒体での電磁変換特性を高めた磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 支持体上に少なくとも非磁性粉末を含む下地層とその上に強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層を少なくとも一層設けた磁気記録媒体において、少なくとも下地層に下式から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む磁気記録媒体。

【化1】

一般式 (1)



ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は炭素数2～7のアルキル基

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

| | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月14日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| 氏 名 | 富士写真フイルム株式会社 |